

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/DE04/867



REC'D 30 JUN 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 19 046.5

Anmeldetag: 25. April 2003

Anmelder/Inhaber: 2S-Sophisticated Systems Limited, London/GB

Bezeichnung: Destillationsverfahren

IPC: B 01 D, C 12 G, C 12 H

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

EW 45449 DE

2S-Sophisticated Systems Limited
10 Cromwell Place
5 South Kensington
London SW7 2JN
Großbritannien

10

Destillationsverfahren

Beschreibung:

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren der Destillation, insbesondere von Ethanol aus einer Maische.

20

Bei einem herkömmlichen Verfahren der Destillation und Dehydrierung von Ethanol aus einer Biermaische, nach einer Fermentation etwa 10% Ethanol, 85% Wasser und 5% Feststoffe aufweisend, wird diese vorgewärmt einer ersten Destillationskolonne zugeführt. In der ersten Destillationskolonne wird die Maische verdampft, wodurch Festbestandteile ausgefällt und als Sumpfprodukt mit Wasser abgeführt werden können. Ein Teil dieses Sumpfproduktes wird üblicherweise der Destillationskolonne nach einer Erwärmung wieder zurückgeführt.

30

Das erste dampfförmige Destillat, nur noch enthaltend Wasser und Ethanol, wird, ggfls. über einen Sammel- und Mischtank, einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, die als Rektifizierkolonne regelmäßig ausgebildet ist. In dieser

35

Rektifizierkolonne erfolgt eine weitgehende Trennung zwischen Wasser und Ethanol. Während das in der zweiten

Destillierkolonne ausgefällte reine Wasser als Sumpfprodukt im Wesentlichen abgeführt und damit aus dem Produktionsprozess ausscheidet, während eingeringer Anteil nach Erwärmung erneut der Rektifizierkolonne zurückgeführt wird, wird das zweite Destillat, nach wie vor Wasser und Ethanol enthaltend, teilweise der ersten und zweiten Destillationskolonne wieder zurückgeführt, ggfls. über den bereits erwähnten Sammel-tank.

10 Die das zweite Destillat darstellende Ethanol-Wassermischung von etwa 95% Ethanol und 5% Wasser erfährt eine letzte Dehydrierung, um möglichst reines Ethanol von einem Reinheitsgrad von 99 bis 99,8% zu erhalten. Diese letzte Dehydrierung erfolgt mittels molekularwirkender Siebe, bei
15 denen kristalline Zeolithe schwammartig H_2O Moleküle adsorbieren.

Die Zeolithe eines Molekularsiebes sind allerdings rasch wassergesättigt. Für eine gleich bleibende Dehydrierung
20 müssen daher wassergesättigte Zeolithe regeneriert werden. Infolge finden Molekularsiebe regelmäßig paarweise Verwendung. Es kann dann von einem arbeitenden Molekularsieb hochreines Ethanol zur Verfügung gestellt werden, das auch für die Regenerierung des anderen Molekularsiebes herangezogen werden kann und das nach der Regenerierung der ersten und/oder der zweiten Destillationskolonne zurückgeführt wird und damit nicht als verwendbares
30 Endprodukt zur Verfügung steht. Darüber hinaus werden weitere ca. 30% des erhaltenen reinen Ethanols eines Molekularsiebes einer Rektifizierkolonne zurückgeführt.

Die Dehydrierung von Ethanol ist ein energieintensiver Prozess. Insbesondere die Verdampfung der Maische in der ersten Destillationskolonne wie auch die Notwendigkeit großer

Rücklaufmengen der Destillate verursachen erhebliche Betriebs- und Investitionskosten.

5 Vor diesem technischen Hintergrund macht die Erfindung es sich zur Aufgabe, ein Verfahren der Destillation zur Verfügung zu stellen, durch das der Wirkungsgrad insbesondere bei der Dehydrierung von Ethanol aus einer Maische deutlich verbessert wird.

10 Zur Lösung dieser technischen Problematik wird bei einem Verfahren der Destillation, insbesondere von Ethanol aus einer Maische, bei der der Zulauf einer ersten Destillationskolonne, vielfach Stripper genannt, und das
15 erste Destillat der ersten Destillationskolonne einer zweiten Destillationskolonne, einer Rektifizierkolonne, zugeführt wird, gem. des Anspruchs 1 darauf abgestellt, dass in einem ersten und/oder letzten Verfahrensschritt eine Reinigung des Zulaufs und/oder eines zweiten Destillats der zweiten Destillationskolonne mittels einer Membranfiltration erfolgt.

20 Membranfilter sind in vielfältigen Ausführungsformen bekannt und bewährt. In vorteilhafter Weise finden bei den meisten Membrantrennprozessen während der Trennung keine Phasenänderungen statt und werden von daher keine latenten Energiemengen bewegt. Darüber hinaus sind die Membrane selbst gegenüber den Komponenten der Stoffmischung inert, wodurch keine zusätzlich Verunreinigung durch stoffliches Trennhilfsmittel im Produkt erfolgt. Eine Regenerierung
30 derartiger Trennvorrichtungen ist nicht von Nöten. Ggfls. kann durch einen Spülprozess die Membran gereinigt und damit der Durchsatz konstant gehalten werden.

Erfindungsgemäß erfolgt eine Reinigung des Zulaufs, insbesondere einer Biermaische bei der Erzeugung von Ethanol,
35 mittels einer Membranfiltration. Durch diese

Membranfiltration bspw. der Maische wird ein rein flüssiges Ethanol-Wassergemisch dann als Retentat zur Verfügung gestellt. Das verbleibende Permeat mit einem erhöhten Maischebreianteil wird bevorzugt nach einer Vorwärmung in
5 üblicher Weise der ersten Destillationskolonne zugeführt.

Das bereits einen höheren Ethanolanteil als das Permeat aufweisende Retentat der Membranfiltration des Zulaufs, insbesondere eine Biermaische, wird direkt, unter Umgehung
10 der ersten Destillierkolonne, der zweiten Destillationskolonne zugeführt.

Damit erfolgt bereits eine erhebliche Energieeinsparung, da dieses der zweiten Destillationskolonne zugeführte Retentat
15 nicht mehr in der ersten Destillationskolonne nach herkömmlichem Verfahren verdampft werden muß. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Mengenverhältnis des Permeats zu dem Retentat bevorzugt zwischen 2,8 und 3,2 liegt.

Verfahrenstechnisch von Vorteil ist weiter, wenn das Retentat der Membranfiltration des Zulaufs mit dem ersten Destillat gemischt der zweiten Destillationskolonne zugeführt wird. Infolge dieser Maßnahme erfolgt die Beschickung der zweiten
20 Destillationskolonne gleichmäßig geregelt und können Ausstoßschwankungen der ersten Destillationskolonne und der Membranfiltration ausgeglichen werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es in vorteilhafter Weise weiter ermöglicht, dass das Permeat der
30 Membranfiltration des Zulaufs in der ersten Destillationskolonne in einer flüssigen Phase verbleibt. Eine weitere, erhebliche Energieeinsparung hat diese Maßnahme zur Folge, da kein Verdampfen der flüssigen Phase für eine Separierung mehr erfolgt.

Infolge der erläuterten Maßnahmen kommt es in der ersten Destillationskolonne zu einer erhöhten Maischebreikonzentration mit Feststoffen, so dass trotz der Teilung des Zulaufs der ersten Destillationskolonne durch die Membranfiltration eine hohe erste Destillatausbeute gegeben ist.

Das zweite Destillat der zweiten Destillationskolonne weist einen Wasseranteil zwischen 75 Gew.% und 95 Gew.% auf. Auch wenn ein relativ großer Wasseranteil noch vorhanden ist, kann in vorteilhafter Weise eine weitere Enddehydrierung mittels einer Membranfiltration erfolgen. Zweckmäßigerweise wird eine Gruppe parallel geschalteter Membranfiltermodule vorgesehen werden, der das zweite Destillat der Rektifizierkolonne zugeführt wird. Infolge dieser Maßnahme ist eine ausreichende Durchsatzkapazität sicher gewährleistet, auch wenn das ein oder andere Modul zum Zwecke der Reinigung, bspw. durch Spülen, dem Membranfilterprozess nicht zur Verfügung steht.

Ein solcher Spülprozess kann durch die sogenannte Sweep-Technik realisiert sein, bei der ein zusätzlicher Massestrom physikalisch das Permeat ausspült und Membranwände reinigt. In vorteilhafter Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung wird deshalb ein Teil eines das Endprodukt darstellenden Retentats der Membranfiltermodule jeweils einem Membranfiltermodul als Spülflüssigkeit erneut zugeführt und nach dessen Durchströmen mit dem angefallenen Permeat der zweiten Destillationskolonne als Rücklauf wieder zurückgeführt.

Es ist dies der einzige vorgesehene Rücklauf eines Destillats bzw. Retentats. Weder ist ein Rücklauf eines Destillats zu der entsprechenden Destillationskolonne nötig oder vorgesehen, noch insbesondere ein Rücklauf des zweiten Destillats unmittelbar zur ersten Destillationskolonne.

Der Rücklauf von den Membranfiltermodulen zu der zweiten Destillationskolonne wird zweckmäßigerweise durch die Wärme des abgeführten Sumpfproduktes der zweiten

5 Destillationskolonne vor einer Einleitung vorgewärmt. Ebenso kann die Wärme des Endproduktes für eine Vorwärmung des Permeats der Membranfiltration des Zulaufs genutzt werden, was mittels üblicher Wärmetauscher regelmäßig erfolgen kann.

10 Das Verfahren nach der Erfindung wird anhand der Zeichnung näher erläutert, deren einzige Figur schematisch den Prozessablauf darstellt.

15 Aus der der Beschreibung anhängenden Tabelle können weiter, korrespondierend mit den Positionsnummern 1-10, die dort anzutreffenden physikalischen Größen, lediglich beispielhaft, abgelesen werden.

20 Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung für die Destillation bzw. Dehydrierung von Ethanol aus einer Biermaische (Beer Feed) als Zulauf 1.

Die Maische enthält etwa 10 Gew.% Ethanol, 85 Gew.% Wasser und 5% Festkörper bei einer Temperatur von bspw. 20°C. In einer Membranfilterstation 11 erfolgt eine Trennung in ein Permeat 2 mit einem erhöhten Maischebreianteil und Feststoffen und in ein Retentat 3, einem in einer ausschließlich flüssigen Phase vorliegenden Wasser-Ethanolgemisch mit einem gegenüber dem Permeat 2

30 höheren Ethanolanteil. Das Permeat 2 mit erhöhter Maischebreikonzentration und Feststoffen wird von einem Wärmetauscher 12 um bspw. 10°C auf 30°C erwärmt einer ersten Destillationskolonne 13 oder Stripper zugeführt.

Das flüssige Retentat 3 der Membranfiltration 11 des Zulaufs 1 wird direkt einer zweiten Destillationskolonne 14 zugeführt.

5 Da das in die erste Destillationskolonne 13 eingebrachte Permeat 2 eine erhöhte Maischebreikonzentration aufweist, kann die erste Destillationskolonne 13 effektiv betrieben werden und ist ein Verdampfen des Permeats in der ersten
10 Destillationskolonne 13 nicht von Nöten. Vielmehr erfolgt dort eine Trennung in ein Ethanolwassergemisch mit erhöhtem Ethanolanteil, während im Sumpf ausfallendes Wasser und Feststoffe als Sumpfprodukt 5 (Stillage) dem Prozess entzogen wird.

15 Ein Teil des Sumpfproduktes 5 kann in an sich üblicher Weise nach Erwärmung mittels eines Wärmetauschers 15 der ersten Destillationskolonne 13 erneut zugeführt werden.

20 Das erste Destillat 4, das einen Ethanolanteil von bspw. 30% aufweist, wird über einen weiteren Wärmetauscher 16 abgezogen und danach mit dem Retentat 3 gemischt. Die Mischung 6 wird mit bevorzugt konstantem Volumenstrom der zweiten Destillationskolonne 14 zugeführt. Bspw. beträgt der Ethanolanteil dieses Gemischs 20 Gew.% und der Wasseranteil 80% bei einer Temperatur von 120°C, vgl. auch die Angaben in der Tabelle.

30 Das zweite Destillat 7 weist bei einer Temperatur von 125°C 85 Gew.% Ethanol und 15 Gew.% Wasser noch auf, was im Wesentlichen herkömmlichen Prozessen entspricht.

Weder bei dem ersten Destillat 4 noch bei dem zweiten Destillat 7 ist ein Rücklauf zu der jeweiligen Destillationskolonne 13, 14 vorgesehen und insbesondere kein

Rücklauf des zweiten Destillats 7 zu der ersten Destillationskolonne 13.

Das zweite Destillat 7 wird einer Gruppe 17 von hier
beispielhaft drei parallel geschalteter Membranfiltermodulen
18,19,20 zugeführt. Das nach der Membranfiltration
austretende Retentat 9 stellt das Endprodukt dar, nämlich
hochreines Ethanol mit lediglich 0,2 Gew.% Wasseranteilen.
Nach Abkühlung über den Wärmetauscher 12 zur Vorerwärmung des
der ersten Destillationskolonne 13 zugeführten Penetrats 2
steht das Endprodukt (Product) zur Verfügung.

Die Membranfiltermodule 18-20 können in einer Sweep-Technik
betrieben werden, wozu eine gewisse Menge des das Endprodukt
darstellenden Retentats 9 jeweils den Membranfiltermodulen
18-20 erneut zurückgeführt wird, die diese als
Spülflüssigkeit durchströmt und die mit dem angefallenen
Permeat als Mischung 10 mit einem Ethanolanteil von bspw.
57,2 Gew.% und einem Wasseranteil von 42,8% von einem
Wärmetauscher 21 aufgewärmt der zweiten Destillationskolonne
14 zurückgeführt wird. Der Wärmetauscher 21 nutzt die Abwärme
des Wassers als einziges Sumpfprodukt 8 der zweiten
Destillationskolonne 14, das danach auf 30° bspw. abgekühlt
ist.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
FLOWRATE	kg/h	12,000	8,955	3,045	2,955	6,000	6,000	1,842	4,798	1,202	640
ETHANOL	wt. %	10	9.8	10.5	30	0	20	85	0	99.8	57.2
WATER	wt. %	85	83.5	89.5	70	90	80	15	100	0.2	42.8
MASH	wt. %	5	6.7	0	0	10	0	0	0	0	0
PRESSURE	barA	1.013	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.013	1.013	0.1
TEMPERATURE	°C	20	30	30	120	120	120	125	30	25	120

EW 45449 DE

2S-Sophisticated Systems Limited
10 Cromwell Place
5 South Kensington
London SW7 2JN
Großbritannien

10

Destillationsverfahren

Ansprüche:

15

20

30

35

1. Verfahren der Destillation, insbesondere von Ethanol aus einer Maische, bei der der Zulauf einer ersten Destillationskolonne (Stripper) und das erste Destillat der ersten Destillationskolonne einer zweiten Destillationskolonne (Rektifizierkolonne) zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten und/oder letzten Verfahrensschritt eine Reinigung des Zulaufs (1) und/oder eines zweiten Destillats (7) der zweiten Destillationskolonne (14) mittels einer Membranfiltration erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Retentat der Membranfiltration des Zulaufs (1) der zweiten Destillationskolonne (14) zugeführt wird.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Permeat (2) der Membranfiltration des Zulaufs (1) der ersten Destillationskolonne (13) zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Retentat (3) der Membranfiltration des Zulaufs (1) mit dem ersten Destillat (4) gemischt der zweiten Destillationskolonne (14) zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis des Permeats (2) zu dem Retentat (3) der Membranfiltration des Zulaufs (1) zwischen 2,8 und 3,2 liegt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat (2) der Membranfiltration des Zulaufs (1) in der ersten Destillationskolonne (13) in einer flüssigen Phase verbleibt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Destillat (7) der zweiten Destillationskolonne (14) einen Wasseranteil zwischen 75 und 95 Gew.% aufweist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Destillat (7) einer Gruppe (17) parallel geschalteter Membranfiltermodule (18-20) zugeführt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil eines das Endprodukt darstellenden Retentats (9) der Membranfiltermodul (18-20) jeweils einem Membranfiltermodul (18-20) als Spülflüssigkeit erneut zugeführt wird und nach dessen Durchströmen mit dem angefallenen Permeat der zweiten Destillationskolonne als

Rücklauf (10) wieder der zweiten Destillationskolonne zurückgeführt wird.

- 5 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rücklauf (10) durch die Wärme des abgeführten Sumpfproduktes (8) der zweiten Destillationskolonne (14) vorgewärmt wird.
- 10 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärme des Endproduktes (9) für eine Vorerwärmung des Permeats der Membranfiltration des Zulaufs (1) genutzt wird.

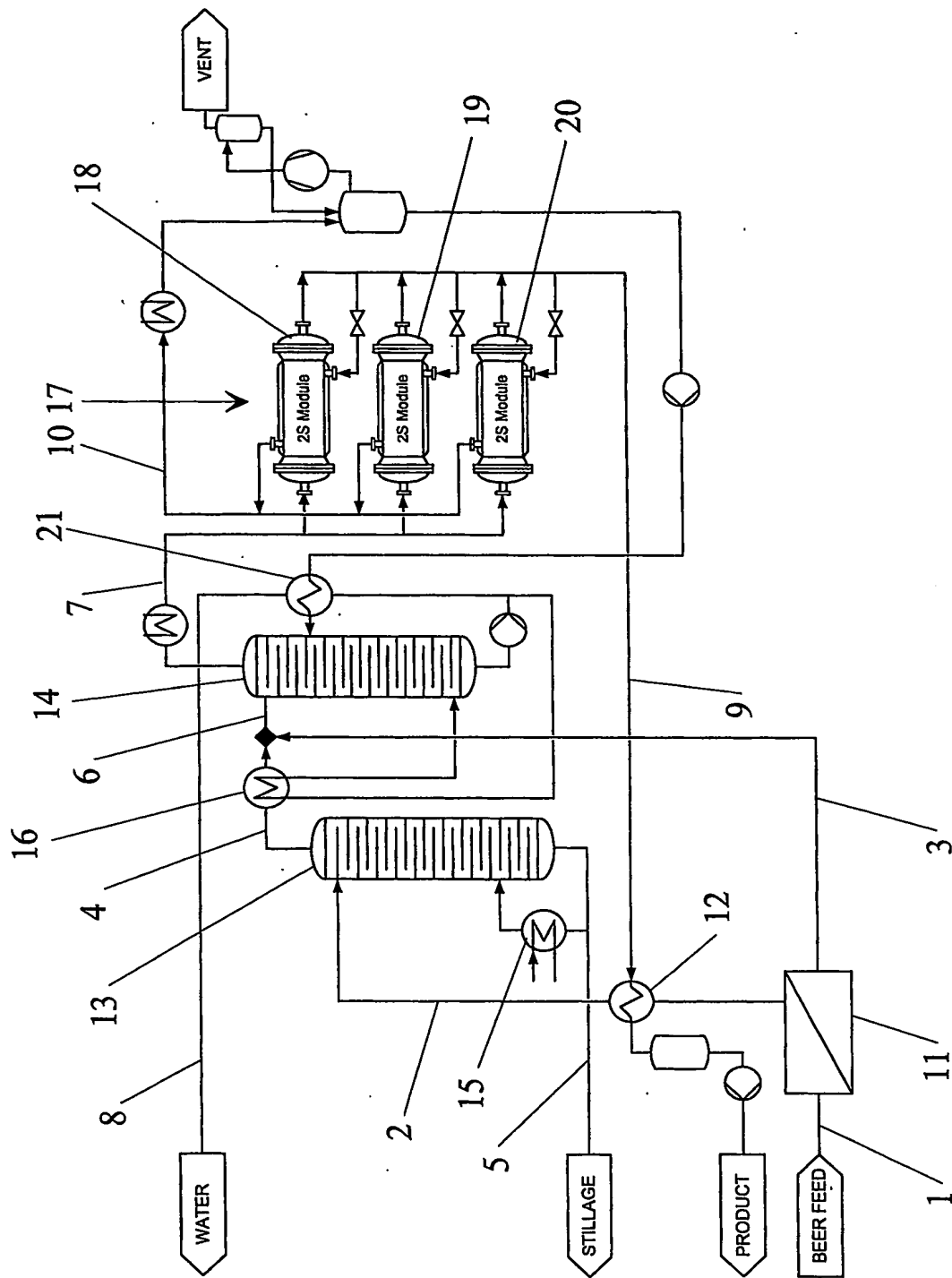


Fig. 1